# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

03-229264

(43)Date of publication of application: 11.10.1991

(51)Int.CI.

G03G 9/087

G03G 9/08

(21)Application number: 02-022168

(71)Applicant: CANON INC

(22)Date of filing:

02.02.1990 (72)Inven

(72)Inventor: KAWAKAMI HIROAKI

MAEDA KIYOKO DOI SHINJI

MATSUNAGA SATOSHI

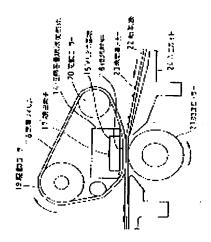
**KASUYA TAKAE** 

# (54) HEAT FIXABLE TONER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the toner having a wide fixable range by incorporating a bivalent or higher valency org. metal compd. into the above toner at 0.2 to 10 pts. wt. per 100 pts. wt. binder resin consisting of a linear polyester resin having 5 to 60 mg KOH/g acid value and a nonlinear polyester resin having <5 mg KOH/g acid value.

CONSTITUTION: The binder resin consists of the linear polyester resin having 5 to 60 mg KOH/g acid value and the nonlinear polyester resin having <5 mg KOH/g acid value. The bivalent or higher valency org. metal compd. is incorporated into the toner at 0.2 to 10 pts. wt. per 100 pts. wt. such binder resin. Such heat fixable toner is used and a fixing film 18 is transferred by being pressed to a heating element 14 subjected to temp. control to a desired temp. controlled by a temp. detecting element 17. The unfixed toner 23 on a transfer material 22 is introduced to a fixing part and is heated to obtain a fixed image. The heat fixable toner which has the excellent fixability and effect resistance in which has the excellent



fixability and offset resistance, is wide in the fixing temp. range and allows the reduction of energy is obtd. in this way.

## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑲ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

## ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 平3-229264

ூint. Cl. ⁵

識別記号

厅内整理番号

❸公開 平成3年(1991)10月11日

G 03 G 9/087 9/08

> 7144-2H G 03 G 9/08

3 3 1 3 6 5

審査請求 未請求 請求項の数 1

(全8頁)

図発明の名称 加熱定着性トナー

> ②特 願 平2-22168

匈出 平2(1990)2月2日 顖

⑫発 明 者 Ш 上 宏 89 ⑦発 明  $\blacksquare$ 涽 7 個発 明 土 井 信 抬 個発 明 者 松 永 踩 72)発 明 者 粕 谷 貲 重

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 外1名

创出 頭 人 キヤノン株式会社

700代 理 Y 弁理士 豊田

## 1. 発明の名称

加熱定着性トナー

## 2. 特許請求の範囲

- (i) 結着樹脂が5~60mgKOH/g の酸価を有する線 状ポリエステル樹脂と、 5 mg KOH/g 未満の酸価を 有する非線状ポリエステル樹脂とからなり、該結 着樹脂100 重量部に対して、0.2 ~10重量部の 2 価以上の有機金属化合物を含有することを特徴 とする加熱定着性トナー。
- 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、電子写真、静電印刷、磁気記録等に 用いられる現像剤において、特に加熱定着方法に 適した加熱定着性トナーに関する。

## [従来の技術]

従来、トナー顕画像を記録材に定着する方法と して、ヒーター或は熱ローラー等により加熱溶融 して定着させる方法、加圧により定着させる方

法、有機溶剤によりトナーのバインダーを軟化あ るいは溶解して定着させる方法等があるが、現在 最も一般的な方法は加熱により溶融定着させる方 法である。

一方、近年の複写作業の効率化、省エネルギー 化、複写機の小型高速高性能化に伴い、加熱定着 方法に用いられるトナーとしてはより低い温度で 定者するトナーが要求されている。

低温定着トナーに適した素材としては、低分子 量のポリエステル樹脂が注目される。ポリエステ ル樹脂をトナー用バインダーとして用いる試みは 特公昭46-12680号公報(USP.3590000号), 特公昭 52-25420号公報 (USP. 3681106号) 等多数提案され ている。しかし、より低温での定着を目指し、樹 脂の分子量を小さくすると溶融粘度が低下するた め、定着器の温調をトナーが十分に定着する温度 に設定すると、トナーが紙のみならず、加熱体上 にも触着する、所謂オフセットが発生する。

ポリエステル系樹脂を主バインダーとするト ナーにおけるオフセット防止に対しては、特公昭

# 特別平3-229264 (2)

52-25420号公報に代表される様に3価以上のポリオール、ポリアシッドを混合してポリマーを非線状化し、その粘弾性を改良して定着時のオフセット性をもたせるまで非線状化を進ると、定着点が上昇してしまうため、より低温定着を目的としたトナーには不都合である。

の低分子量ポリエステルと、耐オフセット性を実現するための高分子量ポリエステルをプレンドする方法がある。これにより従来のポリエステルと比較すれば耐オフセット性を保ちながら低温定着を実現することが可能となった。

しかし、より低温定着を実現する場合、ブレンしたは合うではならず、このためガラス転移点が低いないではならず、このためガラス転移点が低いではないではないではないではないではないではないでは、高温環境下での使用により、トナーを発使用、或は、感光体上に熱によった。 生するなど不都合な点も多かった。

又特開昭 60-4947 号公報に、線状ポリエステル と非線状ポリエステル樹脂の混合物に有機金属化 合物を加え、架橋させたトナーが提案されてい る。しかしこの場合、線状、非線状のいずれのポ リエステル樹脂に対しても架橋作用が働くため、 特に非線状ポリエステルが高分子化してしまい。

より低温での定着を目指す場合には不充分である。

### [発明が解決しようとする課題]

# 【課題を解決するための手段及び作用】

本発明者は鋭意検討の結果、結着樹脂が、5~ 60mg X O H/g の酸価を有する線状ポリエステル樹脂 と、5 mg K O H / g 未満の酸価を有する非線状ポリエステル樹脂とからなり、該結看樹脂 100 重量部に対して、0.2 ~10重量部の2 価以上の有機金属化合物を含有することを特徴とする加熱定着性トナーを用いることで、前記の目的を達成できることを見い出した。以下にその詳細を説明する。

本発明は、5~60mgKOH/g の酸価を有する線状ポリエステルと、5 mgKOH/g 未満の酸価を有する非線状ポリエステルの混合物に2 価以上の有機金属化合物を添加し、線状ポリエステルのみを架橋することに特徴がある。

## 特開平3-229264(3)

エステルに5~60mgKOH/g の酸価を持たせ、2年以上の有機を属化合物を添加した。線材作用に金属化かを提案した。架材作用に登立ることを提案した。架材作用に強ない、取着やブロッキングを防ぐことができる。しかし、線状ポリエステルの場状がリエステルの場ではない。非線状ポリエスに、ずの場合と比べ、低温定着性を損なうことはない。

ナー化した際の現像特性が劣るという現象が見られるためである。前記の様に本発明においては線状ポリエステル及び非線状ポリエステルが同時に存在する状態で架橋反応を行なわせるものであるが、本発明に使用する非線状ポリエステルは酸価が5 mg K O H / 8 未満であるため、有機金属化合物の存在でも実質的に架橋することはなく、分子量の増加がないため、低温定着性を損なうことはない。

本発明において使用される線状ポリエステルは、2 宮能カルボン酸類及び、ジオールを常法により縮量合させて製造することができる。

2 官能カルボン酸類とは、2 価のカルボン酸、2 価のカルボン酸の無水物及びそのエステル類等の誘導体であり、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジフェニル-p·p′-ジカルボン酸、ナフタレン-2.6-ジカルボン酸、ジフェニルメタン-p·p′-ジカルボン酸、1,2-ジフェノキシエタン-p·p′-ジカルボン

酸、マレイン酸、フマル酸、グリタル酸、シクロヘキサンカルボン酸、コハク酸、マロン酸、アジビン酸或はこれらの無水物やエステル化物などが挙げられる。

又ジオール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1.3-プロピレングリコール、1.3-プロペレングリコール、1.4-プタンジオール、シクロハ、1.4-プタンジオール、シクロル、1.4-プタンジオールをサンジメタノール、ネオペンチルグリコールスによって、イーカーのでは、サンフェノールA、水添ピスフェノールA、ホリオキシプロピレン(2.0)-2.2-ピス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2.2-ピス(4-ヒドロキシフェニル)ピスエタレースはアンピスオキシ)ピスエタノール、1.1'ーテトラメチルー2,2'-(1,4-フェニレンピスオキシ)ピスエタノール、1.1'ーテトラメチルー2,2'-(1,4-フェニレンピスオキシ)ピスエタノールなどが挙げられる。

また本発明において使用する非線状ポリエステ

ルは、3価以上のポリカルポン酸または3価以上のポリオールの少なくとも一種及び2官能カルポン酸類及びジオールを常法により縮重合させて製造することができる。

3 価以上のポリカルポン酸としては例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸、シクロへカカルポン酸質、2.5.7-ナフタレントリカルポン酸、1.2.4-ナフタレントリカルポン酸、1.2.5-ヘキサントリカルポン酸、1.3-ジカルポキシル-2-メチレンカルポキシルプロパン、テトラカルポキシルがそれらの無水物、エステル化物等が使用できる。

又3 価以上のポリオールとしては例えばソルビトール、1.2.3.6-ヘキサンテトール、1.4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、しょ糖、1.2.4-メンタトリオール、グリセリン、2-メチル

プロパントリオール、2-メチル-1.2.4- プタント リオール、トリメチロールエタン、トリメチロー ルプロパン、1.3.5-トリヒドロキシメチルベンゼ ン等が使用できる。

又非線状ポリエステルに使用する2官能カルポン酸類及びジオールは前記のものを使用できる。

本発明に使用する線状ポリエステルは酸価が5~60mgKOH/g である。酸価が5 mgKOH/g 表満では実質的に架構反応が行なわれず、又酸価が60mgKOH/g を越える場合、架橋が進み過ぎて、定替が悪化したり樹脂の環境特性が劣ってしまう。非線状ポリエステルは酸価が5 mgKOH/g 未満である。酸価が5 mgKOH/g 以上の場合、有機金属との存在により架構反応が進行してしまうたの、トナー化した際の定着温度が上昇するなどの不都合を生じる。尚酸価はJISK-0070 に単じて測定を行なう。

本発明のトナーに使用する有機金属化合物としては2価以上の金属を含む有機性の塩類ないしは錯体類が挙げられる。有効な金属種としてはAℓ,

ブタジエン共重合体などがある。

本発明のトナーには、必要に応じて荷電制御利、着色剤、流動性改質剤はトナーと混合(外流)して用いても良い。この荷電制御としては合ては、流動性改変剤はトナーと混合では、流動性改変があり、着色剤としてはコロイダルシリカ、脂肪酸金属塩などがある。

又、磁性トナーを得たい場合にはトナー中に磁性性 数 立子を添加すればよい。磁性物質として 例 は 性を示すか、磁化可能な材料であればよく、例 なば 鉄、マンガン、ニッケル、コバルト、クロムなどの金属酸粉末、各種フェライト、マンガンなどの合金や化合物、その他の強磁性合金マグネタのトなど従来より磁性材料として知られているものが使用できる。

更に熱定着ロールに対する離型性をより完全に する為の低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプ ロピレン等のポリオレフィン類をトナーに添加す

Ba. Ca. Cd. Co. Cr. Cu. Fe. Hg. Mg. Mn. Ni. Pb. Sn. Sr. Zn等の多価性のものが挙げられる。 有機金属化合物としては上記金属のカルボン酸 塩、アルコキシレート、有機金属錯体、キレート 化合物が有効で、その例としては、酢酸亜鉛、酢 酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸アルミニ ウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン腺 カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、アルミ ニウムイソプロポキシド、アルミニウムアセチル アセテート、鉄(Ⅱ)アセチルアセトナート、 3.5 ジーtert-プチルステアリン酸クロム等があ り、特にアセチルアセトン金属錯体、サリチル酸 系金属塩が好ましい。その添加量は既述の如き思 影響をさける為に、パインダー樹脂に対して10重 量%を越えてはならない。又 0.2 %以下では実質 的な効果は消失する。

又本発明のトナーバインダーとしては、本発明の性能を損なわない範囲で他の公知のバインダー 樹脂を混合使用することもできる。例えばエポキ シ樹脂、スチレンーアクリル共重合体、スチレン

ることもできる。

## [実施例]

以下に本発明に使用する線状ポリエステル及び非線状ポリエステルの製造例を示す。

## (製造例1)

' ポリオキシブロピレン (2,5)- - - - - 38モル % 2,2-ピス (4- ヒドロキシ フェニル)プロバン

しフマル酸

… 62モル%

を四つロフラスコに入れ、撹拌機、コンヂンサー、温度計、ガス導入管をセットし、マントルヒーター内に置く。更に、ジブチル錫オキサイドを全酸成分に対して0.05モル%添加し、210 ℃に保って加熱撹拌する。反応水を除去しつつ、酸低を測定しながら反応を進め、酸価が45になった時点で反応物を室温に冷却し、線状ポリエステル樹脂Aを得た。

# (製造例2)

ポリオキシプロピレン(3)- … 28モル% 2,2-ピス(2,5- ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン エチレングリコール … 12モル % テレフタル酸 … 35モル % イソフタル酸 … 25モル %

製造例 1 と同様の方法で上記モノマーから酸価35の線状ポリエステル樹脂 B を得た。

### 〈製造例3〉

{ 1,3-プロピレングリコール … 42モル% テレフタル酸 … 58モル%

製造例 1 と同様の方法で上記モノマーから酸価40の線状ポリエステル樹脂 C を得た。

#### (製造例4)

ポリオキシブロピレン(2.5)- … 55モル% 2,2-ピス(4-ヒドロキシ フェニル) プロバン

しフマル酸 … 45モル%

製造例 L と同様の方法で系内の圧力を調節し、 上記モノマーから酸価 3 の線状ポリエステル D を 得た。

#### (製造例5)

(ポリオキシプロピレン(2,5)- … 33モル% | 2,2−ピス(4−ヒドロキシ

テレフタル酸… 14モル%イソフタル酸… 19モル%

製造例4と同様の方法で、上記モノマーから酸価2の非線状ポリエステル樹脂Gを得た。

### 〈製造例8〉

ポリオキシエチレン (3) - .... 25モル% 2,2-ビス (4-ヒドロキシ フェニル) プロパン グリセリン .... 26モル% テレフタル酸 .... 35モル%

イソフタル酸… 8モル%n-ドデセニルコハク酸… 5モル%

製造例4と同様の方法で、上記モノマーから酸価1の非線状ポリエステル樹脂Hを得た。

### 〈製造例9)

製造例 1 と同様の方法で、反応時間を調節し、 製造例 7 のモノマーから酸価10の非線状ポリエス テル樹脂 I を得た。

以下実施例を説明するが、その際の定着、融着、ブロッキングに関しての評価は以下の様にし

フェニル)プロパン

しフマル酸 … 67モル%・

製造例1と同様の方法で反応時間を翻節し、上記モノマーから酸価70の線状ポリエステル樹脂 Eを得た。

#### (製造例6)

ポリオキシブロピレン(2,5)- … 55モル% 2,2-ピス(4-ヒドロキシ フェニル) ブロバン

フマル酸 … 35モル%

しトリメリット酸 …10モル%

製造例4と同様の方法で上記モノマーから酸価 3 の非線状ポリエステル樹脂Fを得た。

#### 〈製造例7〉

( ポリオキシプロピレン(2,2)- … 6モル% | 2,2-ピス(4-ヒドロキシ | フェニル) プロパン

ポリオキシエチレン(2.5)- … 11モル% 2.2-ビス(4-ヒドロキシ フェニル) プロバン

トリエチレングリコール … 36モル%

トリメリット酸 … 14モル%

て行った。

## <定着>

キヤノン製複写機FC-5の定者ユニットを取り出し、上下ローラー間の圧力を線圧で 0.30kg/cm.ニップ巾 3.0nm、線速度 60mm/sec、上ローラーの温度を100~270 ℃に可変可能となるように改造した別定着器 A を用意した。また同様にしてキヤノン製複写機 NP-7550 の改造別定者器 B (上でリンツでは 6.0mm、線速度 450mm/sec、上ローラー温度 100~270 ℃(可変)を用意した。さらに第1図に示す定着器 C を用意した。

第1図の定着器について簡単に説明する。

図中14は、装置に固定支持された、低熱容量線状加熱体であって、厚み 1.0mm、巾10mm、長手長240mm のアルミナ基板15に抵抗材料16を巾1.0mmに塗工したもので、長手方向両端より通電される。通電は、DC 100 V の周期20msecのパルス状波形で検温素子17によりコントロールされた所望の温度、エネルギー放出量に応じたパルスを、その

# 特開平3-229264(6)

30 AT

パルス巾を変化させて与える。かかるパルス巾巾は、 0.5 msec ~ 5 msecとなる。この様にエネマギー、温度制御された加熱体14に当接して、図定印方向に定 フィルム18は移動する。この接近て、図定印方向に定 フィルムは、厚み20μmのポリイミドに画像当面側にPTFEに導電材を添加した、離型層を10μmコートしたエンドレスフィルムである。フィルムを動け、駆動ローラー19と、従動ローラー20による動は、駆動ローラー19と、従動ローラー20による動き。

21はシリコンゴム等の離型性の良いゴム弾性層を有する加圧ローラーで、総圧 5 kgでフィルムを介して加熱体を加圧し、フィルムと圧接回転する。

転写材 22上の未定着トナー 23は、入口ガイド 24により定着部に導かれ、上述の加熱により定着像を得るものである。

定着器の条件は、定着器Aと同様である。

定着試験は各定者器の設定温度を可変させ、各 設定温度で未定着囲像を通紙させ、定着性、オフ

ニグロシン系染料

2部

低分子量ポリプロピレン

4 部

上記処方の混合物を、2軸式の押出機により溶設混練した後、冷却し、粉砕分級し、平均粒径10.5μmの黒色微粉末を得た。更に該黒色微粉末100 部に対し、アミノ変性シリコンオイル処理シリカ微粉末を0.4 部外添し正帯電性トナーを得た。

定着性に関しては、定着器 A を用いて評価を行った。定着点は125 ℃であり高温オフセットは200 ℃から発生し、定着可能温度領域は75℃あり、非常に優れたものであった。融着に関しても全く見られず、又ブロッキングも問題なかった。 実施例 2 ~ 5 ,及び比較例 1 ~ 4

処方に関しては第1表、評価結果に関しては 第2表にまとめた。

.(以下余白)

セット性の評価を行った。定 性については、定 若画像上に 50g/cm³の荷重をかけたシルボン紙で 摺擦し、画像の濃度低下率が 7 %以下となる湿度を定着点とした。又オフセット性については、 画像の余白部、上下ローラ等の定着部材の汚れ具合で判断した。

#### < 融 看 >

正帯電性トナーの場合は、キヤノン製権写機NP-5540、負帯電性トナーの場合は、NP-5540の改造機を用い、高温高温環境下(32.5℃,90%)で連続5000枚の耐久を行ない、トナー担持体上及び、ドラム上のトナー融着を観察した。

#### くブロッキング>

トナーを 50℃の雰囲気下に 3 日間放置し、ブロッキングの状態を目視で確認した。

#### 実施例1

樹脂A

樹脂 F 70部 鉄 (□) アセチルアセトナート 0.3部

│磁性体 70部

第 1 表

	部状ポリエステル 部	非線状ポリエステル 部	有機金属化合物 注 1 部	遊性 体注 部	海運制運制 注1 部	能型 群 往1部	流動性改質剤 注2 部	トナー粒径
実施例1	3 0	F 7 0	鉄(II) アセチルアセトナート	マグネタイト	ニグロシン	母母子貴ポリ	アミノ変性シリコン オイル処理シリカ O. 4	10.5
2	B 3 5	G 6 5	t	† 80	1	t	1 0. 6	8. 0
3	C 4 0	H 6 0	サリチル酸クロ ム 1.0	† 70	なし	T	強水性コロイダルシ リカ 0.5.	11. 0
4	A 2 5	G 7 5	鉄(目)アセチ ルアセトナート 0.3	なし	ニグロシン 茶気料 2	t	アミノ変性シリコンオイル処理シリカ	11.0
5	B 2 0 .	H 8 0	サリチル酸クロ ム 0.5	なし	なし	t	政水性コロイダルシ リカ 0.5	8. 0
比較例 1	D 3 5	G 6 5	鉄(II) アセチ ルアセトナート O. 4	マグネタイト 80	ニグロシン 系染料 2	1	アミノ変性シリコンオイル処理シリカ	8. 0
2	E 4 0	6 O	サリチル酸クロ ム 1.0	† `70	なし	1	疎水性コロイダルシ リカ 0.5	10.5
3	9 3 5	1 6 5	鉄(II)アセチ ルアセトナート 0.4	† 80	ニグロシン 系染料 2	r	アミノ変性シリコンオイル処理シリカ	8. 0
4	A 3 0	F 7 0	なし	† 70	1	1	1	11.0

注 1 : 樹脂100 部に対し 注 2 : トナー100 部に対し

第 2 宪

	評価に使用した 定着器	定着点 ℃	高温オフセット 発生温度 で	定着可能温度領域 ℃	融書	ブロッキング
実施例 1	Α	1 2 5	200	7 5	0	0
2	В	150	2 4 0	9 0	0	0
3	С	1 1 0	195	8 5	0	0
. 4	А	1 2 5	195	7 0	0	0
5	С	1 2 0	2 3 0	1 1 0	0	0
比較例 1	В .	150	180	3 0	×	×
2	С	160	195	3 5	0 .	0
3	В	190	2 4 0	5 0	0	0
4	А	120	1 7 0	5 0	×	×

## [発明の効果]

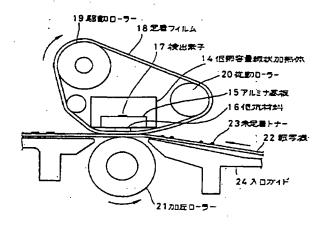
本発明のトナーは、定着性、耐オフセット性に 優れ、定着温度範囲も広く、低エネルギー化が可 能である。

又、本発明のトナーはブロッキング性、現像特性等にも優れ、高品質の画像を安定して供給する ことができる。

## 4. 図面の簡単な説明 ・

第1図は本発明の実施例で用いた定着器の概略 図である。

出願人	ギヤ	ノン	株式会	社
代理人	豊	· <b>⊞</b>	#	雌
"	渡	辺	数	介



第1図・